

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ  
СІКОРСЬКОГО”**

**ЯНУШЕВСЬКА ОЛЕНА ІВАНІВНА**

УДК: 661.632:658.691:541.127

**ВОДООЧИСНА ТЕХНОЛОГІЯ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ  
РІЗАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ**

05.17.21 – Технологія водоочищення

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

**Київ – 2018**

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** кандидат хімічних наук, доцент  
**Супрунчук Володимир Ілліч**,  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря  
Сікорського", доцент кафедри технології неорганічних  
речовин, водоочищення та загальної хімічної технології

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, доцент  
**Шевчук Лілія Іванівна**,  
Національний університет «Львівська  
політехніка», професор кафедри  
технології органічних продуктів

кандидат технічних наук,  
**Бляшина Марія Володимирівна**,  
Національний університет водного  
господарства та природокористування,  
асистент кафедри теплогазопостачання,  
вентиляції та санітарної техніки, м. Рівне

Захист відбудеться «25» квітня 2018 р. о 14<sup>30</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" за адресою: 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37, корпус № 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України „Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, 03056, Київ 56, пр. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий “ ” 2018 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
кандидат технічних наук, доцент

Т.І. Мотронюк

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність теми

Проблема розробки безвідхідних та безпечних для людини та навколишнього середовища технологій, використання природних ресурсів і вторинних матеріалів була і залишається найактуальнішою проблемою сучасної промисловості. Це спонукає все частіше звертатися до пошуків ефективних методів комплексної переробки відходів, очищення та утилізації шкідливих речовин, вторинного використання побічних продуктів виробництва в інших галузях народного господарства.

Злободенність і безумовна економічна доречність раціонального використання природних ресурсів, в тому числі із позиції підтримання належної екологічної безпеки довкілля, розробки ефективних технологій видалення іонів важких металів з природних та стічних вод, економічного користування водними ресурсами за рахунок впровадження технологій вторинного використання води є актуальними.

Карбід кремнію (силіцію) використовується в різних галузях народного господарства, найкрупнішими з яких є металургія (біля 45% від загального попиту), виробництво абразивів (до 30%) і вогнетривів (до 25%).

З погляду економічно доцільного і ресурсозберігаючого використання запасів карбіду кремнію набуває актуальності проблема повернення у виробничий цикл шламових відходів, що генеруються при різанні монокристалів кремнію, які містять, в основному, карбід кремнію, кремній, мастильно-охолоджувальну рідину (поліетиленгліколь, надалі – ПЕГ) та залізо і домішки важких металів, які потрапляють в абразивну суміш внаслідок стирання дроту (марки сталі – АС11, АС40) та з металевих частин апарату різання. З огляду на хімічний склад кремнійвмісних шламів стає зрозумілим необхідність пошуку екологічного рішення переробки і утилізації шламів, враховуючи той факт, що об'єми шламових відходів постійно поповнюються та займають великі площі земель.

Існуючі вимоги до хімічного складу карбіду кремнію обмежують в ньому вміст вуглецю, кремнію та заліза. Ступінь дисперсності карбіду кремнію служить передумовою використання його в різних галузях порошкової металургії. Тому існуючі способи застосування карбіду кремнію передбачають контроль його хімічного та гранулометричного складу.

При регенерації карбіду кремнію з твердих відходів виробництва пластин монокристалів кремнію, які є багатокомпонентними системами, необхідно вилучити органічні та неорганічні домішки, наприклад, методом кислотної відмивки, з наступним очищенням утворених розчинів вилуговування від іонів важких металів. Отриманий таким чином карбід кремнію є цінною, конкурентоспроможною сировиною для металургії, у виробництві абразивних матеріалів та вогнестійких керамічних виробів, які застосовуються в хімічно агресивних середовищах.

Процес комплексної регенерації SiC стає можливим за умови нейтралізації промивних розчинів кислотної регенерації кремнійвмісного шламу та очищення

їх від іонів важких металів. Спосіб реагентно-флокуляційного вилучення токсикантів з використанням полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) як флокулянта надає можливість подальшого використання очищених промивних розчинів процесу регенерації карбіду кремнію, що значно збільшує ефективність використання води.

Для обґрунтування ефективної технології ресурсозберігаючої переробки кремнійвмісних шламів з подальшим очищенням промивних розчинів та їх раціональним використанням в дисертаційній роботі пропонується всебічне вивчення фізико-хімічних характеристик шламів, процесу кислотного вилуговування іонів металів-полутантів зі кремнійвмісного шламу, реагентно-флокуляційного процесу вилучення іонів важких металів з промивних розчинів, раціональних умов проведення процесу седиментації та фільтрування осадів. Вивчення цих процесів має наукову та практичну цінність.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за пріоритетним напрямком «Новітні технології та ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисловості та агропромисловому комплексі» у відповідності до державних програм України, що стосуються охорони навколишнього середовища (Постанова Кабінету Міністрів України від 07.09.2011р. № 942 «Про затвердження переліку пріоритетних тематичних напрямів наукових досліджень і науково-технічних розробок на період до 2020 року»).

Дисертаційна робота виконувалась в рамках ініціативних науково-дослідних тем «Синтез та властивості енерговмісних матеріалів на основі промислової та природної сировини» (№ держреєстрації 0112U001919) та «Каталітичні системи на основі нанорозмірних оксидів металів для специфічних методів очищення стічних вод» (№ держреєстрації 0115U002322).

### **Мета і задачі дослідження**

Метою роботи є розробка науково-практичних засад технології очищення промивних розчинів процесу регенерації карбіду кремнію зі кремнійвмісного шламу від іонів важких металів реагентно-флокуляційним методом з використанням полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) як флокулянта.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити такі основні задачі:

- 1) визначити склад кремнійвмісних шламів, звільнених від органічної складової (ПЕГ) та дослідити процес кислотної відмивки з них іонів важких металів і визначити раціональні умови режиму вилуговування;
- 2) підтвердити утворення сполук іонів важких металів і ПГМГ з використанням верифікованих методів дослідження (полярографія, спектрофотометрія, ІЧ-спектроскопія, електронна мікроскопія);
- 3) підтвердити утворення сполук типу Me-ПГМГ методом рН-метрії за визначенням рН середовища реагуючої системи;
- 4) дослідити фізико-хімічні засади процесів седиментації і фільтрування осадів гідроксидів металів з використанням флокулюючих властивостей ПГМГ;

5) обґрунтувати схему водоочисної технології процесу регенерації SiC зі кремнійвмісного шламу.

**Об'єкт дослідження** – регенерація карбїду кремнію зі кремнійвмісних відходів та очищення промивних розчинів вилуговування від іонів важких металів.

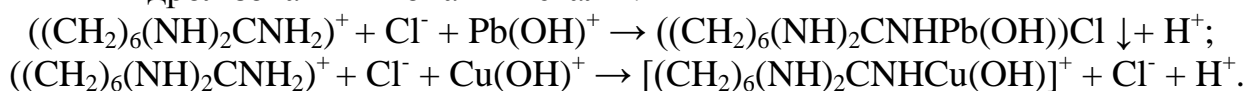
**Предмет дослідження** – фізико-хімічні засади регенерації SiC зі шламових відходів процесу різання монокристалів кремнію і реагентно-флокуляційне очищення утворених розчинів від іонів важких металів з використанням ПГМГ як флокулянта.

**Методи дослідження** – компонентний склад кремнійвмісних шламів визначався рентгенофлуоресцентним та рентгенофазовим методами аналізів (рентгенівський флуоресцентний спектрометр Expert 3L, рентгенівський дифрактометр Rigaku Ultima IV ); розмір частинок регенованого карбїду кремнію та їх розподілення за гранулометричним складом проводилось за допомогою лазерного дифракційного аналізатору (Malvern Mastersizer 2000); дослідження зразків сумішей гідроксидів металів, осаджених з промивних розчинів вилуговування, проведено на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-106И; наявність Me-ПГМГ-асоціатів в розчинах встановлено за допомогою метода полярографії (універсальний полярограф ПУ-1); типи зв'язків в молекулі Me-ПГМГ-асоціатів встановлювали за допомогою ІЧ-спектроскопії (спектограф Varian Scimitar 1000 FT-IR); pH розчинів вимірювали на pH-метрі (Portlab 102 pHMeter); вологоємність осадів гідроксидів металів оцінювали методом висушування та за допомогою термографічного аналізу на дериватографі Q1500; концентрацію іонів металів у розчинах визначали фотоколориметричним (однопроменевий фотоколориметр КФК-2), спектрофотометричним (UV-5800PC Spectrophotometer) та атомно-абсорбційним методами (Analyst 300 Perkin Elmer); дослідження процесу седиментації проводились на торсійних терезах (WAGA TORSYJNA-WTW); приготування суспензій до седиментації і фільтрування проводилося на установці Норвезького інституту природних ресурсів (NMB) «Джар-тест»; вивчення процесу фільтрування суспензії гідроксидів металів-полютантів проводилося на вакуум-фільтраційній установці при постійному розрідженні 0,2 кгс/см<sup>2</sup> (20,2 кПа).

### **Наукова новизна одержаних результатів**

1. Вперше виявлено, що взаємодія іонів *Pb(II)*, *Cd(II)* з ПГМГ призводить до утворення важкорозчинних гідроксосолей типу [MeOH-ПГМГ]Cl, а взаємодія *Fe(III)*, *Zn(II)* і *Cu(II)* з ПГМГ призводить до утворення малорозчинних комплексних сполук типу [MeOH-ПГМГ]<sup>+</sup>.

2. Доведено, що взаємодія іонів металів (*Pb(II)*, *Cd(II)*, *Zn(II)*, *Cu(II)*) з ПГМГ перебігає за рахунок заміни іону гідрогену (H<sup>+</sup>) протонованої гуанідинової групи ПГМГ гідролізованими іонами металів.



3. Вперше виявлено, що введення ПГМГ в суспензію гідроксидів досліджуваних металів-полютантів збільшує розмір агрегатів гідроксидів металів в  $(1,5 \div 2,5)$  рази і швидкість їх седиментації в  $(1,5 \div 2)$  рази.

4. Встановлено, що швидкість фільтрування суспензій гідроксидів металів, які утворюються при очищенні промивного розчину вилюговування процесу регенерації карбиду кремнію, у присутності ПГМГ збільшується в 2 рази від  $0,136 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  до  $0,242 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ , а вологоємність відфільтрованих осадів гідроксидів металів зменшується на  $\sim 14\%$ .

5. Встановлено діапазон раціональних концентрацій ПГМГ  $(5,2 \div 9,8) \text{ мг/дм}^3$  в процесах седиментації і фільтрування гідроксидів металів-полютантів при очищенні промивних розчинів регенерації карбиду кремнію з кремнійвмісного шламу.

### **Практична цінність результатів роботи**

Ґрунтуючись на одержаних експериментальних даних та виявлених швидкостях фільтрування, розроблено технологію регенерації кремнійвмісного шламу з метою вторинного використання карбиду кремнію. В технології запроваджено метод кислотної відмивки іонів важких металів зі шламу, промивання осаду карбиду кремнію та реагентно-флокуляційне очищення промивних розчинів від важких металів. Результати роботи захищені патентом України.

**Особиста участь автора** в одержанні наукових та практичних результатів, що викладені в дисертаційній роботі. Дисертаційна робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології ХТФ Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” під керівництвом к.х.н., доцента Супрунчука В.І. Робота є результатом самостійних досліджень Янушевської О.І. Серед них: аналіз літератури за темою досліджень; проведення експериментальних досліджень з вивчення характеру взаємодії ПГМГ з важкими металами; підготовка та хімічний аналіз об’єктів дослідження і отриманих продуктів; встановлення впливу ПГМГ на технологічні параметри процесу очищення води від іонів важких металів, а саме на швидкість седиментації та вологоємність осадів; обробка одержаних результатів; проведення дослідно-промислових випробувань. Планування досліджень та обговорення одержаних результатів виконано спільно з науковим керівником роботи. Аналіз та інтерпретація отриманих результатів проведено за участі співавторів публікацій. Полярографічні дослідження та обговорення їх результатів здійснено спільно із к.т.н., доцентом Букетом О.І. Атомно-абсорбційні аналізи залишкових кількостей іонів важких металів-полютантів виконано спільно з співробітниками лабораторії іонного обміну та адсорбції ХТФ. Дослідження зразків кремнійвмісного шламу методом рентгенівського флуоресцентного аналізу та методом рентгенівської дифрактометрії виконано спільно з співробітниками інженерно-фізичного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського, дослідження на скануючому електронному мікроскопі виконано спільно з провідним інженером кафедри ВТМПП ІФФ – Романенко Ю.М.

Седиментаційні та фільтрувальні дослідження проведено за участі студента Семікіної О.В.

### **Апробація результатів дисертації**

Результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2013 р.); 5-ой Восточно-Европейской конференции «Опыт и молодость в решении водных проблем» IWA (м. Київ, 2013 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Технології очищення води – технічні, біологічні та екологічні аспекти», присвяченої пам'яті професора В. Свентославського (м. Київ, 2013 р.); Міжнародному молодіжному форумі проблем навколишнього середовища «ECOBALTICA'2013» (м. Санкт-Петербург, 2013 р.); V Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2014 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2014 р.); III Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2015 р.); 19 Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми геометричного моделювання» (м. Мелітополь, 2017 р.).

Впровадження та пропозиції щодо використання отриманих результатів: технологія регенерації карбиду кремнію із кремнійвмісних шламів методом кислотної відмивки іонів важких металів та очищення промивних розчинів вилуговування реагентно-флокуляційним методом впроваджена на ПАТ «Квазар», місто Київ. Технологія може бути використана для очищення промивних розчинів процесу регенерації карбиду кремнію з кремнійвмісних відходів різання монокристалів кремнію, для забезпечення повторного використання очищеної води.

### **Перелік публікацій за темою дисертації**

За темою досліджень опубліковано 17 наукових праць, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях України, з них 2 статті у виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз (Scopus), 1 патент України на корисну модель, 2 статті у інших виданнях, 9 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг 127 сторінок, у тому числі 18 таблиць, 32 рисунків і 3 додатки. Список використаних джерел включає 89 найменувань.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** наведено актуальність теми, де обґрунтована екологічна і економічна доцільність регенерації карбиду кремнію (SiC) з кремнійвмісних шламів та очищення промивних розчинів процесу регенерації від іонів важких металів. Сформульовано мету і задачі досліджень, визначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

**У першому розділі** акцентовано увагу на небезпечному для довкілля впливі токсичних важких металів ( $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ), проведено аналіз існуючих методів очищення води від іонів важких металів з підсумковим порівнянням різних способів. Наведено критичний аналіз методів розділення та осадження суспензій з використанням флокулянтів із виявленням переваг використання останніх.

Проаналізовано походження різних видів кремнійвмісних відходів, їх переробки та утилізації. Наведено технологічні вимоги щодо хімічного та гранулометричного складу карбіду кремнію з метою подальшого його використання. Запропоновано метод вилуговування важких металів з кремнійвмісних відходів хлоридною кислотою та обґрунтовано ефективність застосування полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) як флокулянта для реагентно-флокуляційного способу очищення промивних розчинів вилуговування.

Таким чином, запропоновано комплексний підхід щодо регенерації SiC з кремнійвмісних шламів, який передбачає:

- досягнення технічних вимог до хімічного і гранулометричного складу регенованого SiC, необхідних для подальшого використання SiC в металургійних виробництвах;

- очищення одержаних промивних розчинів процесу регенерації SiC від іонів важких металів реагентно-флокуляційним методом з використанням гідроксиду кальцію та флокулюючих властивостей ПГМГ для седиментації і фільтрування гідроксидів металів-полютантів.

**У другому розділі** представлено: методики експерименту, опис лабораторних експериментальних установок, використані матеріали, обладнання й хімічні реактиви для очищення промивних розчинів вилуговування процесу регенерації карбіду кремнію.

Виявлення факту взаємодії досліджуваних металів-полютантів з ПГМГ, підтвердження флокулюючої дії ПГМГ в процесі очищення промивних розчинів вилуговування проведено за допомогою:

- полярографічних досліджень розчинів систем типу Me-ПГМГ на універсальному полярографі ПУ-1 зі ртутним крапельним електродом в автоматичному двохелектродному режимі;

- рН-метричних досліджень зміни рН-середовища розчинів систем типу Me-ПГМГ (Portlab 102 pHMeter);

- спектрофотометричних досліджень оптичної густини забарвлених сполук типу  $Fe(III)$ -ПГМГ на спектрофотометрі UV-5800PC Spectrophotometer. Концентрація  $Fe(III)$  лишалася постійною ( $C(Fe(III)) = 0,3872$  ммоль/дм<sup>3</sup>), а концентрація ПГМГ варіювалася в діапазоні  $(0 \div 0,2)$  ммоль/дм<sup>3</sup>;

- ІЧ-спектрометричних досліджень для ідентифікації зв'язків, існуючих в Me-ПГМГ-асоціатах (спектограф Varian Scimitar 1000 FT-IR). Приготування зразків для ІЧ-спектроскопії проведено змішуванням розчинів солей  $Cd(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$  і  $Fe(III)$  ( $C(Pb(II)) = C(Cd(II)) = C(Cu(II)) = C(Zn(II)) = C(Fe(III)) = 0,024$  моль/дм<sup>3</sup>) з розчином ПГМГ ( $C(ПГМГ) = 0,024$  моль/дм<sup>3</sup>); рН розчину ПГМГ попередньо доведено розчином HCl до значення рН = 5,0.



Зразки висушено при  $t = 70^{\circ}\text{C}$  протягом 3-х діб. Отриманий порошок таблетовано з KBr та проаналізовано.

Залишкові кількості іонів важких металів-полютантів ( $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ) у відфільтрованих розчинах після реагентно-флокуляційного очищення визначено атомно-абсорбційним методом на приладі Analyst 300 Perkin Elmer. Залишкові концентрації  $\text{Fe(III)}$  визначено фотоколориметричним методом на однопроменевому фотоколориметрі КФК-2. Для аналізу на вміст  $\text{Fe(III)}$  використано методику зв'язування іонів заліза з сульфосаліциловою кислотою в лужному середовищі. Дослідження проведено при  $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$ .

Для аналізу на вміст ПГМГ використано методику фотоколориметричного визначення забарвлених сполук ПГМГ з барвником еозин в буферному розчині з  $\text{pH} = 6,9 \div 7$  при довжині хвилі випромінювання  $\lambda = 540 \text{ nm}$ .

Приготування суспензій до седиментації і фільтрування проведено на установці Норвезького інституту природних ресурсів (NMB) «Джар-тест». Дослідження проведено на модельних і на реальних промивних розчинах. Дозування всіх реагентів відбувалося протягом 3-х хвилин при інтенсивному перемішуванні (150 об/хв), після чого прилад перемикався на повільне перемішування (60 об/хв), яке продовжувалося 10 хвилин.

Седиментаційний аналіз суспензій гідроксидів металів-полютантів використано для визначення розмірів частинок та фракційного складу дисперсних систем методом безперервного зважування осаду протягом його седиментації на торсійних терезах (WAGA TORSYJNA-WTW) кожні 30 секунд.

Для оцінки впливу ПГМГ на ефективність фільтрування розроблено та сконструйовано вакуум-фільтраційну установку з буферною ємністю.

Для визначення вмісту іонів металів-полютантів в осадах флокуляції та в регеноерованому шламі в роботі використано рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) на рентгенівському флуоресцентному спектрометрі Expert 3L. Визначення фазового складу шламу проведено з використанням рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima. Розмір частинок кремнієвмісного шламу та їх розподілення за гранулометричним складом проведено за допомогою лазерного дифракційного аналізатору Malvern Mastersizer 2000. Дослідження впливу ПГМГ на структуру осадів гідроксидів металів, осаджених з промивних розчинів вилюговування, проведено на скануючому електронному мікроскопі РЕМ-106И.

**У третьому розділі** наведено результати дослідження відновлення вище перелічених іонів металів із систем типу Me-ПГМГ методом полярографії (рис.1, 2, 3, 4). За результатами полярографічного дослідження виявлено зміну значення граничного струму відновлення та зсуву потенціалу напівхвилі відновлення іону металу у негативну область.

Встановлено, що полярографування системи  $\text{Pb(II)}$ -ПГМГ та  $\text{Cd(II)}$ -ПГМГ викликає лише зниження граничного струму відновлення відповідних аквакомплексів (рис.1, 2), зсув потенціалу напівхвилі процесу відновлення не спостерігається. Зменшення значення граничного струму відновлення може свідчити про взаємодію  $\text{Cd(II)}$  та  $\text{Pb(II)}$  з ПГМГ з утворенням важкорозчинних сполук, які участі в процесі відновлення не приймають. Виявлено, що

полярографічне відновлення цинку із системи  $Zn(II)$ -ПГМГ та купруму із системим  $Cu(II)$ -ПГМГ відбувається із значним негативним зсувом потенціалу напівхвилі ( $-660$  мВ для  $Zn(II)$ -ПГМГ і  $(-181$  мВ) для  $Cu(II)$ -ПГМГ) в порівнянні з катодним відновленням  $Zn(II)$  і  $Cu(II)$  з аквакомплексів (рис. 3, 4).

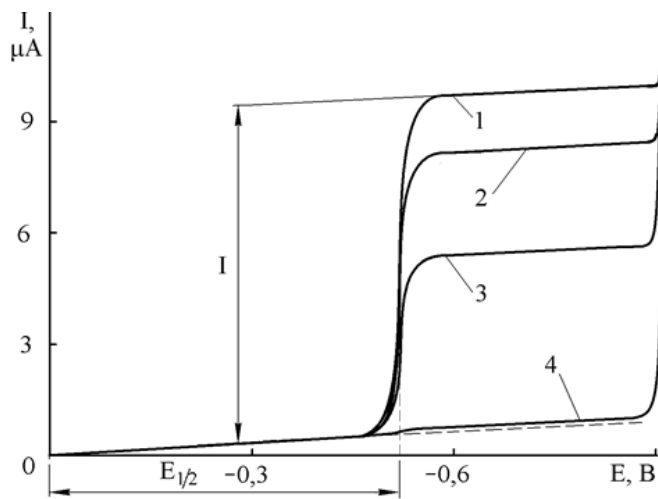


Рисунок 1 – Полярограми відновлення  $Pb(II)$  з ПГМГ при  $pH=6,1$ :  
 $C(Pb)=1,9$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 1 –  $C(ПГМГ)=0$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 2 –  $5,9$  ммоль/дм<sup>3</sup>; 3 –  $19$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 4 –  $57$  ммоль/дм<sup>3</sup>.

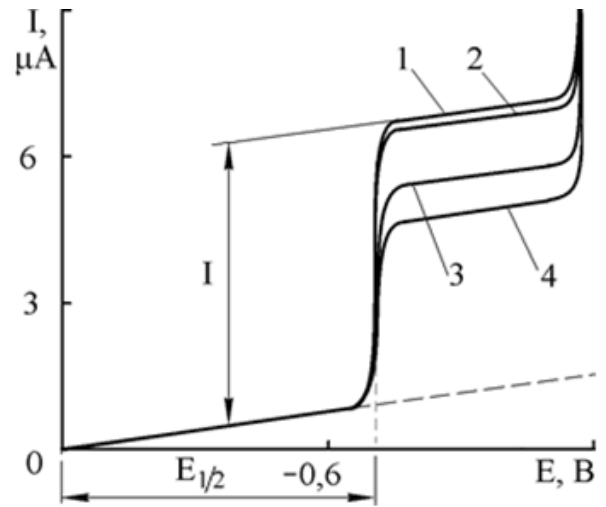


Рисунок 2 – Полярограми відновлення  $Cd(II)$  з ПГМГ при  $pH=6,8$ :  
 $C(Cd)=1,56$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 1 –  $C(ПГМГ)=0$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 2 –  $0,2$  ммоль/дм<sup>3</sup>; 3 –  $15$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 4 –  $48$  ммоль/дм<sup>3</sup>.

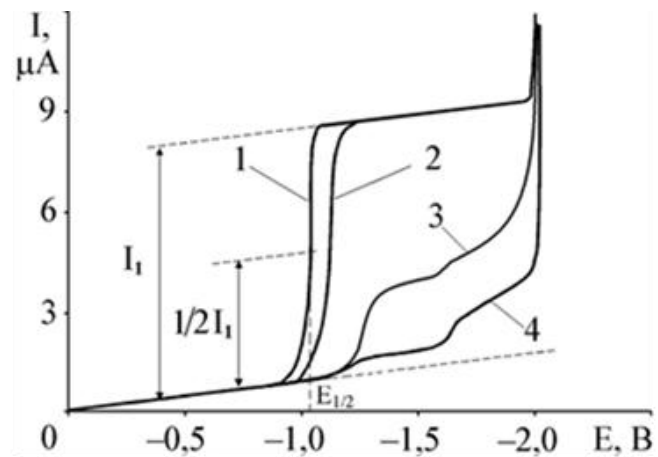


Рисунок 3 – Полярограми відновлення  $Zn(II)$  з ПГМГ при  $pH=6,3$ :  
 $C(Zn)=1,6$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 1 –  $C(ПГМГ)=0$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 2 –  $0,23$  ммоль/дм<sup>3</sup>; 3 –  $4,8$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 4 –  $15$  ммоль/дм<sup>3</sup>; 5 –  $53$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 6 –  $201$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  $E_{1/2}$  – приклад визначення потенціалу напівхвилі.

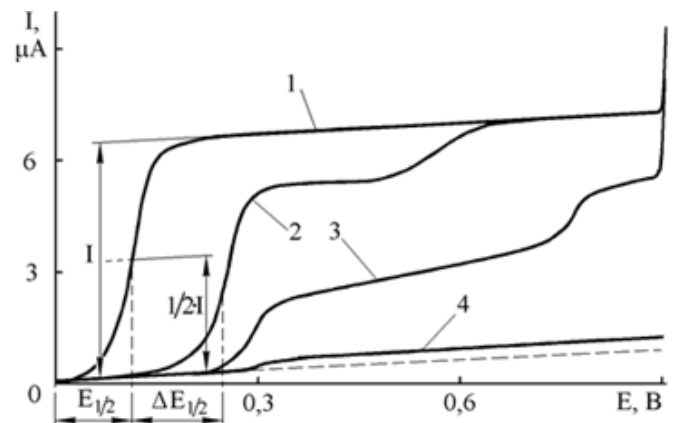


Рисунок 4 – Полярограми відновлення  $Cu(II)$  з ПГМГ при  $pH=5,8$ :  
 $C(Cu)=1,78$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 1 –  $C(ПГМГ)=0$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 2 –  $5,3$  ммоль/дм<sup>3</sup>; 3 –  $18$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  
 4 –  $53$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  $E_{1/2}$  – приклад визначення потенціалу напівхвилі.

До того ж, різке зниження дифузійного струму відновлення сполук типу  $Zn(II)$ -ПГМГ і  $Cu(II)$ -ПГМГ при збільшенні концентрації ПГМГ, скоріш за все, вказує на перехід малорозчинних сполук в осад. Вищенаведені дані підтверджують наявність хімічного зв'язку між іонами-полютантами і ПГМГ для  $Zn(II)$  і  $Cu(II)$  у вигляді малорозчинних комплексних сполук, а для  $Cd(II)$  і  $Pb(II)$  у вигляді важкорозчинних сполук типу гідроксосолей.

Для підтвердження факту утворення  $Fe(III)$ -ПГМГ-асоціатів проведено спектрофотометричне дослідження у видимій області спектра, яке свідчить про зміну оптичної густини розчину, який містить  $Fe(III)$ , при збільшенні концентрації ПГМГ (рис. 5).

Збільшення концентрації ПГМГ і зв'язування  $Fe(III)$  спочатку викликає гасіння електромагнітної хвилі і підвищення оптичної густини, подальше додавання ПГМГ, ймовірно, веде до згортання ПГМГ в «клубок», яке стимулює захоплення у внутрішню сферу іонів  $Fe(III)$ , що викликає більшу оптичну проникність.

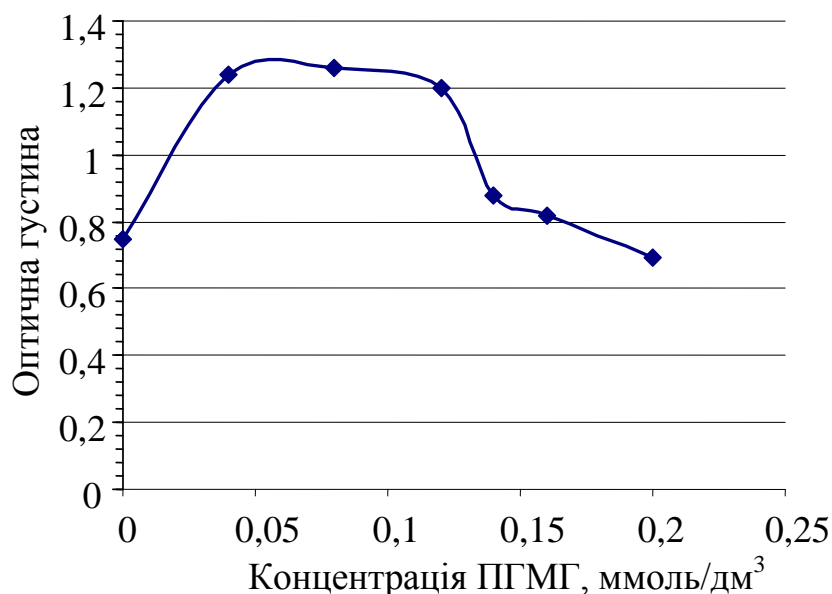


Рисунок 5 – Залежність оптичної густини розчину Fe-ПГМГ-асоціату від концентрації ПГМГ в системі  $Fe(III)$ -ПГМГ.

Для виявлення типу взаємодії іонів металів  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$  з ПГМГ проведено дослідження зміни рН середовища при утворенні сполук  $Me(II)$ -ПГМГ методом рН-метрії. рН середовища (табл. 1) після взаємодії ПГМГ з іонами металів зменшується, що свідчить про заміщення іонів гідрогену протонованої гуанідинової групи гідролізованими іонами металів при утворенні  $Me(II)$ -ПГМГ-асоціатів.

Таблиця 1 – Дослідження зміни рН середовища утворення сполук Me(II)-ПГМГ у розчині

Метал	Me(II)		ПГМГ		Me(II)-ПГМГ	
	С, моль/дм <sup>3</sup>	рН	С, моль/дм <sup>3</sup>	рН	рН	ΔрН
Pb (II)	0,24	4,40	0,24	4,40	4,00	– 0,40
Cd (II)	0,24	5,65	0,24	5,65	5,35	– 0,30
Cu (II)	0,24	4,08	0,24	4,08	3,59	– 0,49
Zn (II)	0,24	5,70	0,24	5,70	5,60	– 0,10

Отже, на основі полярографічних, спектрофотометричних, рН-метричних досліджень встановлено взаємодію *Pb(II)*, *Cd(II)* з ПГМГ з утворенням важкорозчинних гідроксосолей типу  $[\text{MeOH-ПГМГ}]\text{Cl}$  і взаємодію *Fe(III)*, *Zn(II)* і *Cu(II)* з ПГМГ з утворенням малорозчинних комплексних сполук типу  $[\text{MeOH-ПГМГ}]^+$ .

Аналіз ІЧ-спектрограм виявив суттєві відмінності у кількості та інтенсивності смуг поглинання чистого ПГМГ (рис. 6) та його сполук з металами, що може свідчити про існуючі зміни в частотах валентних та деформаційних коливань в макромолекулах, що утворюються під час взаємодії іонів металів з ПГМГ. Помічена схожість в ІЧ-спектрах сполук ПГМГ з іонами *Cd(II)* і *Pb(II)* на відміну від ІЧ-спектрів систем *Zn(II)*-ПГМГ, *Fe(III)*-ПГМГ і *Cu(II)*-ПГМГ. З наведених нижче рисунків 6, 7, 8 видно, що у присутності іонів *Cd(II)* і *Pb(II)* зникають смуги поглинання метиленових груп (2930, 2860)  $\text{см}^{-1}$ . Натомість цього в інтервалі, який відповідає смугам поглинання іонів гідроксидної групи сорбованої води (3650÷3500)  $\text{см}^{-1}$ , з'являються слабкі смуги поглинання (3604, 3568, 3432)  $\text{см}^{-1}$  для сполук ПГМГ з *Cd(II)* та (3524)  $\text{см}^{-1}$  для аналогічної сполуки з *Pb(II)*, яка відповідає валентним коливанням групи  $\text{OH}^-$ .

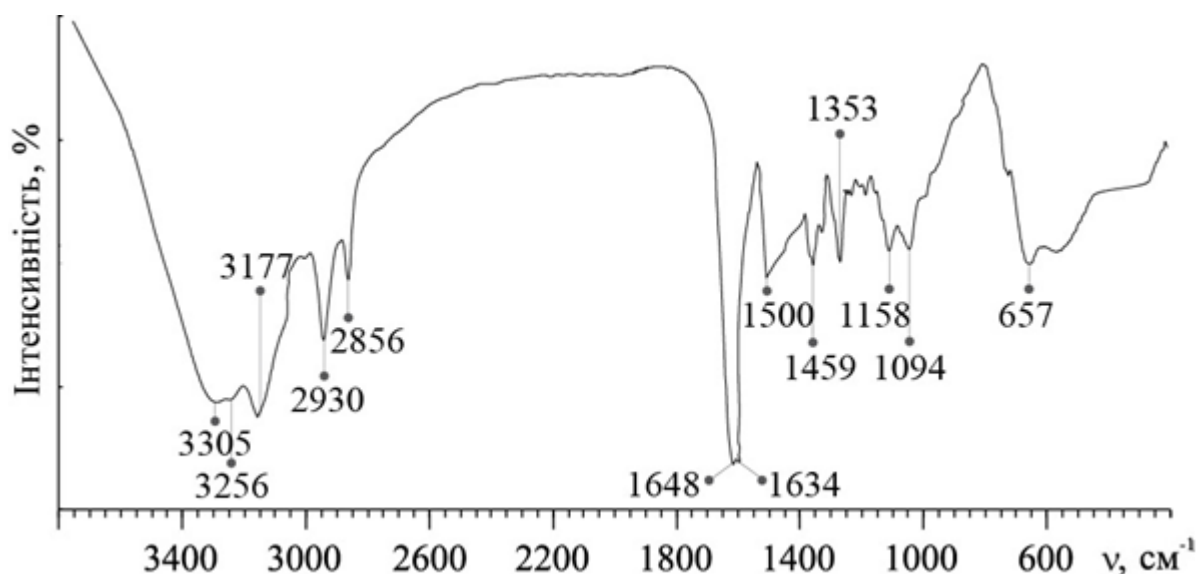


Рисунок 6 – ІЧ-спектр ПГМГ.

Смуги поглинання (1112, 856, 712, 620)  $\text{cm}^{-1}$  для *Cd(II)*-ПГМГ і (1072, 852, 677, 589)  $\text{cm}^{-1}$  для *Pb(II)*-ПГМГ можуть свідчити про виникнення аква- та гідроксидних зв'язків між ПГМГ та іонами металів. Окремо слід відмітити смугу поглинання 589  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням зв'язку *Pb-O*.

Враховуючи той факт, що для гідросокомплексів, на відміну від аквакомплексів, характерною особливістю ІЧ-спектрів є відсутність смуги поглинання, яка відповідає деформаційному коливанню  $\delta_s(\text{Me-OH})$  в області (1700÷1600)  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 7, 8), можна припустити високу вірогідність утворення гідроксосолей металів (*Cd(II)*, *Pb(II)*) з ПГМГ шляхом заміщення  $\text{H}^+$  в протонованій гуанідиновій групі на катіони *CdOH*<sup>+</sup> і *PbOH*<sup>+</sup>.

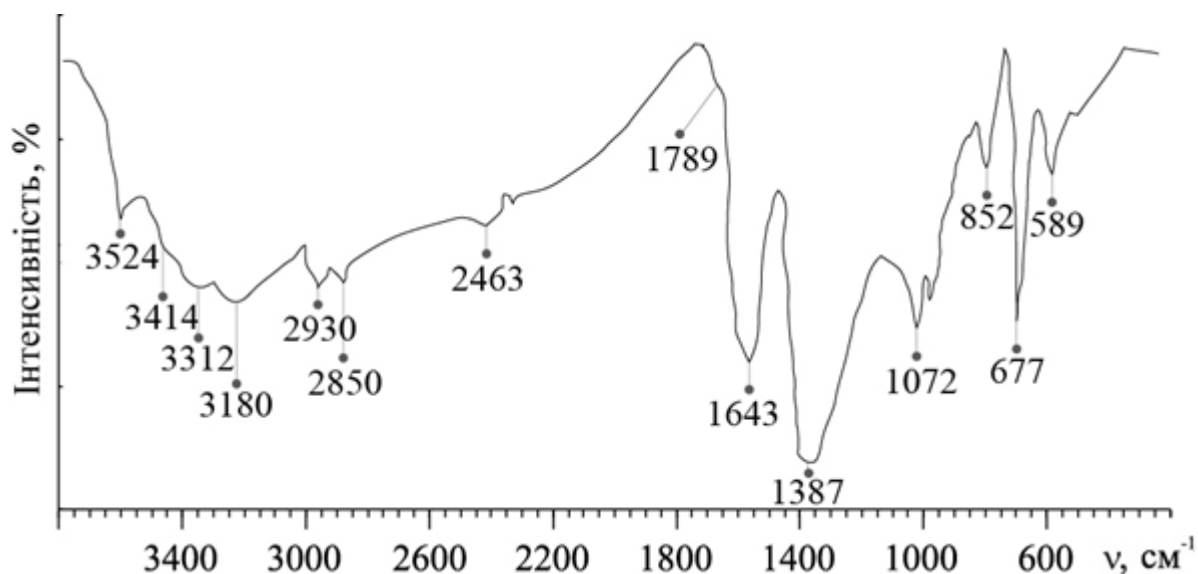


Рисунок 7 – ІЧ-спектр продуктів взаємодії системи *Pb(II)*-ПГМГ.

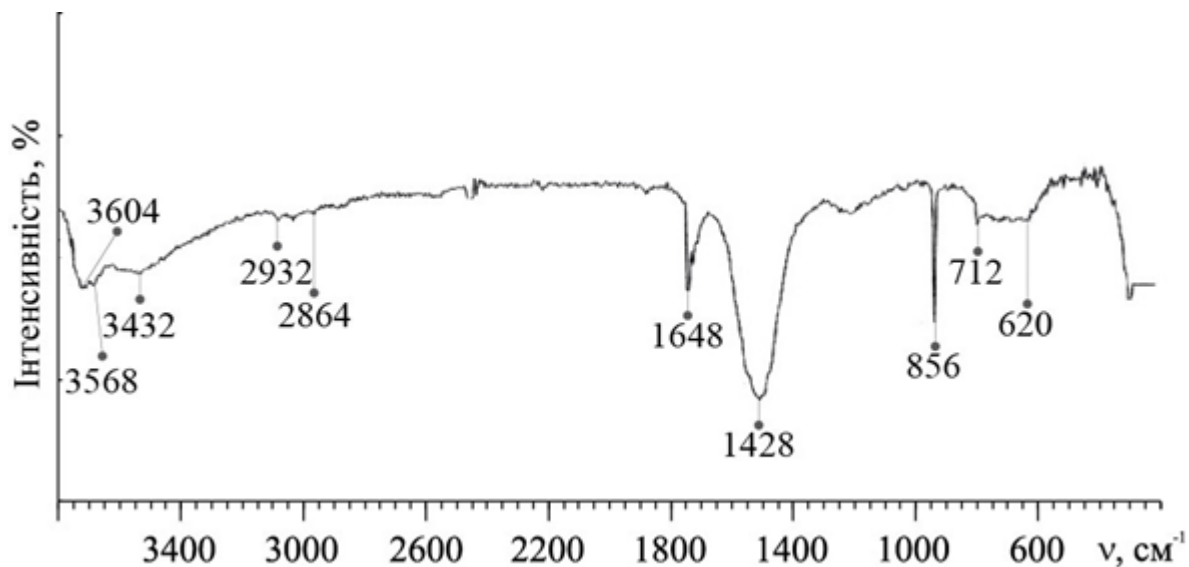


Рисунок 8 – ІЧ-спектр продуктів взаємодії системи *Cd(II)*-ПГМГ.

Поява досить потужних смуг поглинання з частотою (1428)  $\text{cm}^{-1}$  для *Cd(II)*-ПГМГ і (1387)  $\text{cm}^{-1}$  для *Pb(II)*-ПГМГ, і водночас з цим, значне зменшення

інтенсивності смуги поглинання імінної групи гуанідина ( $1648\text{ cm}^{-1}$ ), свідчить про вагомий перерозподіл електронної густини між атомами нітрогену гуанідинового кільця, а також про зменшення міцності зв'язку  $\text{C}=\text{N}$  ( $1570\text{ cm}^{-1}$ ) в процесі виникнення сполук ПГМГ з гідролізованими  $\text{Cd(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  із залученням донорно-акцепторного механізму.

На рисунках 9, 10 наведені дані ІЧ-спектрометричного дослідження систем  $\text{Cu(II)}$ -ПГМГ і  $\text{Zn(II)}$ -ПГМГ. Помітно, що інтенсивність смуг поглинання метиленових груп зменшується незначною мірою. В інтервалі частот, у якому можуть знаходитися смуги поглинання іонів гідроксидів та сорбованої води ( $3650\div3500\text{ cm}^{-1}$ ), не спостерігається змін. В той же час у діапазоні частот ( $500\div300\text{ cm}^{-1}$ ) з'являються смуги поглинання ( $592, 460, 350\text{ cm}^{-1}$  для  $\text{Zn(II)}$ -ПГМГ і ( $590, 478, 447\text{ cm}^{-1}$  для  $\text{Cu(II)}$ -ПГМГ, які відповідають валентним коливанням  $\nu(\text{Me-N})$  та підтверджують утворення амінокомплексів.

Вузькі інтенсивні смуги поглинання ( $700,828\text{ cm}^{-1}$  для  $\text{Zn(II)}$ ) надають інформацію про виникнення деформаційних коливань  $\delta(\text{Me-OH})$  в гідроксидних комплексах. Смуги поглинання ( $1096,944\text{ cm}^{-1}$ ) мають більш розмиту конфігурацію і підтверджують те припущення, що в продукти взаємодії  $\text{Zn(II)}$ -ПГМГ катіон  $\text{Zn(II)}$  входить у гідролізованій формі.

Аналогічні висновки про присутність гідроксокупруму в продуктах взаємодії  $\text{Cu(II)}$ -ПГМГ можна зробити, виходячи з наявності в ІЧ-спектрі системи  $\text{Cu(II)}$ -ПГМГ смуг поглинання ( $989,927,847\text{ cm}^{-1}$ ), але потужність цих смуг набагато менша, що вказує на інший механізм утворення  $\text{Cu(II)}$ -ПГМГ-асоціату.

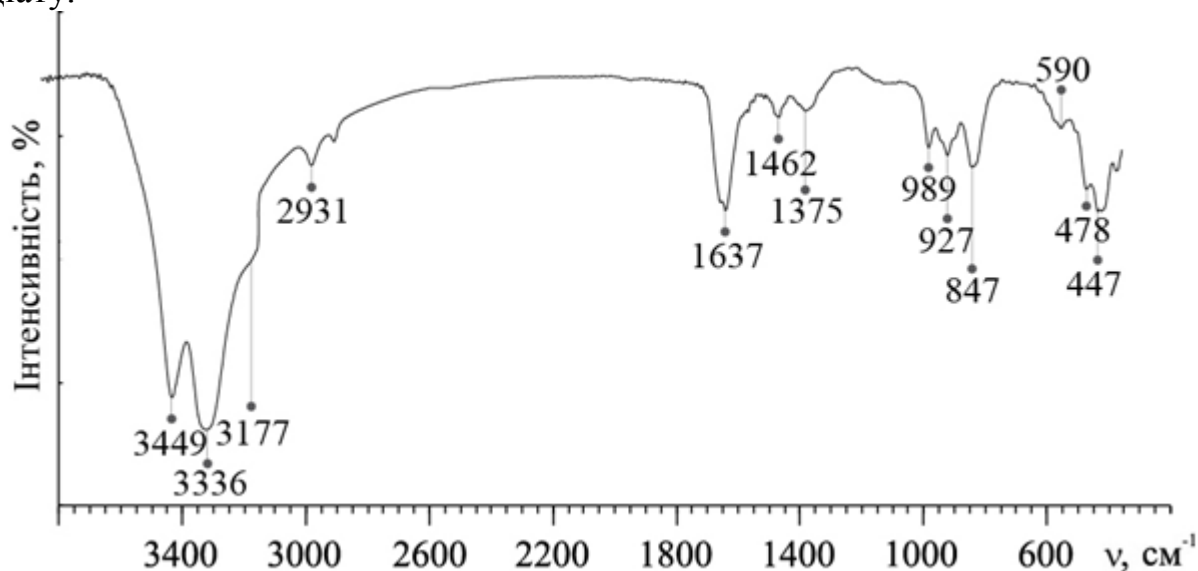


Рисунок 9 – ІЧ-спектр продуктів взаємодії системи  $\text{Cu(II)}$ -ПГМГ.

Для  $\text{Cu(II)}$ -ПГМГ, до того ж, спостерігається помітне зменшення потужності смуги поглинання гуанідинової групи ( $1648\text{ cm}^{-1}$ ), що свідчить про її активну участь в донорно-акцепторній взаємодії ( $\text{Me-N}$ ).

В ІЧ-спектрі системи  $\text{Zn(II)}$ -ПГМГ поява смуг поглинання в діапазоні ( $1500\div1200\text{ cm}^{-1}$ ), скоріш за все, свідчить про зв'язки, що відповідають утворенню гідроксоаміну, а саме деформаційним (ножичним) коливанням

( $=\text{NH}_2^+$ ) ( $1515\text{ cm}^{-1}$ ) і ( $\text{N}-\text{OH}$ ) ( $1191\text{ cm}^{-1}$ ). Така поведінка нітрогену гуанідинового кільця свідчить про те, що не всі ланки полімеру (ПГМГ) приймають участь в утворенні донорно-акцепторних зв'язків з металом, але їх енергія взаємодії змінюється за рахунок координаційного зв'язку ( $\text{Me}-\text{N}$ ) у сусідніх ланках.

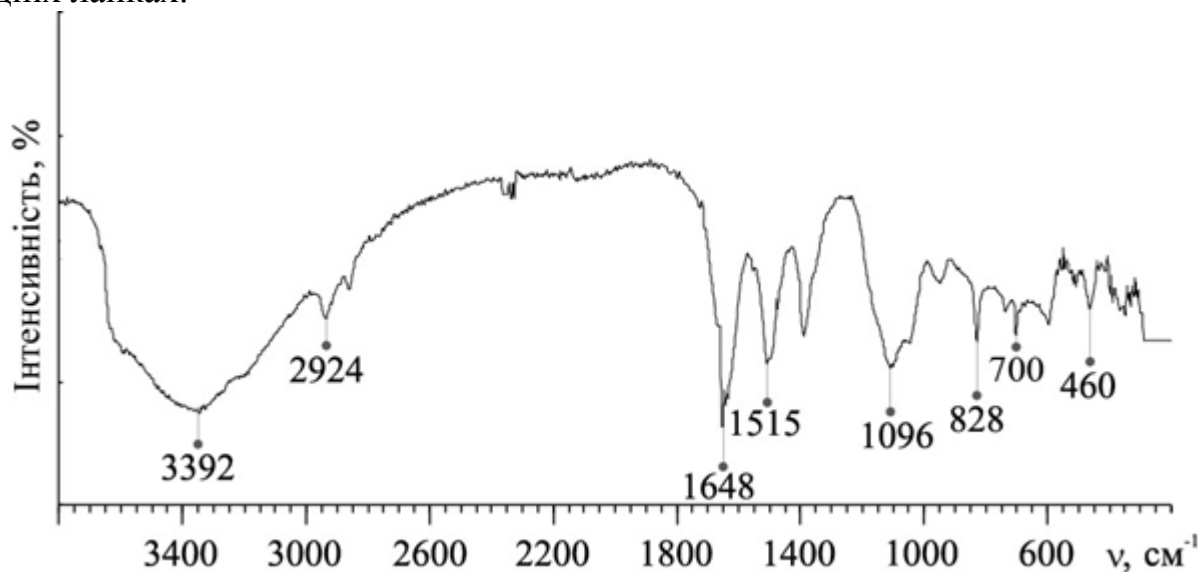


Рисунок 10 – ІЧ-спектр продуктів взаємодії системи  $\text{Zn(II)}$ -ПГМГ.

Наявність в ІЧ-спектрах системи  $\text{Fe(III)}$ -ПГМГ більш вираженої смуги поглинання ( $972\text{ cm}^{-1}$ ) (рис. 11), яка характеризує зв'язок  $\delta(\text{Me}-\text{OH})$  іону металу з  $\text{OH}$ -групою, а також наявність смуги поглинання ( $3570\text{ cm}^{-1}$ ), яка відповідає валентним коливанням  $\text{OH}$ -груп, вказує на взаємодію  $\text{Fe(III)}$  з ПГМГ, з утворенням гідроксоферуму, в тому числі, і за рахунок появи місткових зв'язків між групами  $\text{OH}^-$  та іоном металу.

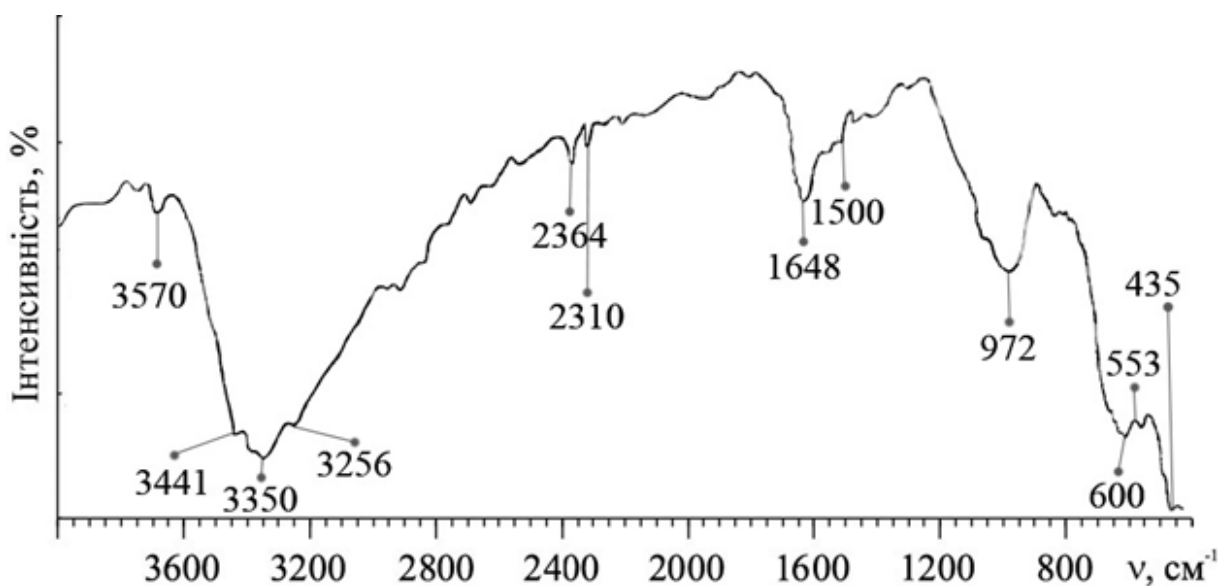


Рисунок 11 – ІЧ-спектр продуктів взаємодії системи  $\text{Fe(III)}$ -ПГМГ.



В той же час, у діапазоні частот  $(500\div 300)$   $\text{см}^{-1}$  з'являються смуги поглинання  $(553,435)$   $\text{см}^{-1}$ , а інтенсивність смуги поглинання, притаманної гуанідиновій групі, зменшується. Це, як зазначено вище, вказує на користь утворення комплексних сполук феруму та ПГМГ, у які  $\text{Fe(III)}$  входить у гідролізований формі.

Таким чином встановлено, що досліджувані метали ( $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ) входять у склад продуктів взаємодії з ПГМГ у вигляді гідролізованих іонів, незалежно від того, за яким механізмом утворюються сполуки типу  $\text{Me-ПГМГ}$ .

### ***Результати дослідження процесів седиментації та фільтрування у присутності ПГМГ як флокулянта.***

Найбільш раціональним для видалення іонів важких металів є переведення їх у нерозчинну форму (важкорозчинні гідроксиди) з використанням «вапняного молока».

Вплив ПГМГ на динаміку седиментації гідроксидів проведено для  $\text{Pb(OH)}_2$  і  $\text{Fe(OH)}_3$ , через повільну седиментацію цих гідроксидів в порівнянні з швидкою седиментацією  $\text{Cd(OH)}_2$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$  ( $30\div 60$  секунд). Дози ПГМГ варіювались в межах встановлених раціональних концентрацій ( $5,2\div 7,8$   $\text{мг/дм}^3$ ). За даними седиментаційних досліджень, в процесі яких спостерігалось прискорення седиментації у присутності ПГМГ, розраховано мінімальні та максимальні значення радіусів частинок суспензії  $\text{Pb(OH)}_2$  і  $\text{Fe(OH)}_3$ . Відмінності в диференційних кривих розподілу частинок  $\text{Pb(OH)}_2$  за розмірами з ПГМГ та без нього вказують на те, що без поліелектроліту в розчині домінують частинки розміром  $(6\div 7)$  мкм, а його наявність призводить до того, що розмір переважної більшості частинок зростає до  $(10,5\div 13,5)$  мкм.

Для частинок  $\text{Fe(OH)}_3$  додавання ПГМГ також показало збільшення радіусу з  $(9,2\div 11)$  мкм до  $(14\div 17)$  мкм, що вказує на флокулюючу дію ПГМГ по відношенню до  $\text{Pb(OH)}_2$  і  $\text{Fe(OH)}_3$ .

Враховуючі той факт, що видалення іонів важких металів зі стічних вод в діючих технологіях водоочищення стикається з проблемами, пов'язаними з ускладненою седиментацією осадів та їх фільтруванням, виявлено вплив ПГМГ на швидкість фільтрування  $\text{Pb(OH)}_2$  і  $\text{Fe(OH)}_3$ , на швидкість фільтрування  $\text{Cd(OH)}_2$ , а також на швидкість фільтрування сумішей  $\text{Pb(OH)}_2$  з  $\text{Cd(OH)}_2$  та  $\text{Fe(OH)}_3$  з  $\text{Cd(OH)}_2$  з метою підтвердження доцільності використання ПГМГ як флокулянта.

Показано, що введення ПГМГ в суспензію гідроксидів металів призводить до збільшення швидкості фільтрування з  $0,15$  до  $0,22$  ( $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{год})$ ) для  $\text{Fe(OH)}_3$ , з  $0,12$  до  $0,2$  ( $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{год})$ ) для  $\text{Pb(OH)}_2$ , з  $1,03$  до  $1,3$  ( $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{год})$ ) для  $\text{Cd(OH)}_2$ . Фільтрування сумішей гідроксидів також прискорюється у присутності ПГМГ. Швидкість фільтрування суспензії  $\text{Pb(OH)}_2$  і  $\text{Cd(OH)}_2$  збільшується з  $0,14$  до  $0,21$  ( $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{год})$ ), а для суспензії  $\text{Fe(OH)}_3$  і  $\text{Cd(OH)}_2$  з  $0,16$  до  $0,23$  ( $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{год})$ ). Це підтверджує здатність ПГМГ до агрегації частинок осаду гідроксидів металів за рахунок утворення зв'язків гуанідинової групи ПГМГ з



поверхневими гідролізованими іонами  $Pb(II)$ ,  $Fe(III)$  і  $Cd(II)$ . Останнє узгоджується з ІЧ-спектроскопічними дослідженнями.

З іншого боку, аналіз даних показує, що введення ПГМГ при отриманні суспензій сприяє збільшенню об'єму фільтрату при їх фільтруванні, що свідчить про зменшення вологості відфільтрованого осаду з 92% до 78% у випадку гідроксиду  $Pb(II)$  і з 85% до 78,2% для гідроксиду  $Fe(III)$  завдяки зменшенню об'єму захопленої води флокулами, які мають здатність більш щільно «упаковуватися» у присутності ПГМГ при утворенні осаду. Об'єм фільтрату, який був отриманий у процесі фільтрування осадів, що містить  $Cd(OH)_2$ , при зростанні концентрації ПГМГ збільшувався незначною мірою.

Отже, враховуючи результати проведених досліджень можна стверджувати, що при реагентному осадженні іонів важких металів-полютантів з подальшим додаванням ПГМГ як флокулянта та комплексоутворювача, відбувається взаємодія ПГМГ з поверхневими гідролізованими іонами  $Fe(III)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$  твердої фази гідроксидів металів-полютантів.

Виявлений вплив ПГМГ на швидкість осадження та розміри частинок гідроксидів вказує на його достатньо високу флокулюючу здатність по відношенню до частинок суспензій, що згодом позначається і на вологості осадів. Зменшення вологості осадів, в свою чергу, спрощує процес фільтрування і робить економічно доцільним використання ПГМГ для удосконалення технології очищення промивних вод процесу кислотного вилуговування важких металів при регенерації SiC зі шламових відходів процесу різання монокристалічного кремнію.

Виявлено, що з використанням доз ПГМГ в межах  $(5,2 \div 7,8)$  мг/дм<sup>3</sup>, досягається практично повне (99,9 %) очищення зразків води від важких металів і прискорюється процес седиментації гідроксидів металів-полютантів та фільтрування їх осадів в  $(1,5 \div 2)$  рази.

**У четвертому розділі** представлено дослідження процесу регенерації карбиду кремнію з кремнійвмісного шламу, який є відходом високоточного різання кремнієвих пластин. Відмивка SiC від важких металів-полютантів проведено хлоридною кислотою ( $C(HCl) = 16,5\%$ ) з подальшим очищенням промивних розчинів кислотного вилуговування, які виникають після видалення зі шламу важких металів, а саме  $Fe(III)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ . Дослідженнями доведено, що для ефективного зв'язування вищезгаданих полютантів і подальшого їх видалення з промивних розчинів можна використовувати флокулюючі та комплексоутворюючі властивості ПГМГ по відношенню до гідроксидів металів.

Враховуючи те, що додавання ПГМГ призводить до зменшення вологості осадів гідроксидів металів та те, що вміст  $Fe(III)$  в кремнійвмісних відходах сягає 9,6% і тому  $Fe(III)$  є основним забруднювачем, досліджено методом термогравіметрії вплив ПГМГ на вологості осаду гідроксиду  $Fe(III)$  після вакуум-фільтрування. Виявлено, що у зразку, який містив ПГМГ, втрата маси осаду за рахунок випаровування вологи із зразка відбувалося за нижчою температурою, а саме при 98°C на відміну від 100 °C для зразка без ПГМГ. При цьому масова частка вологи, що видалена зі зразка

складала 89%. В той же час масова частка видаленої води у зразку, який не містив ПГМГ складала 84%.

Результати термогравіметричних досліджень осажденного гідроксиду  $Fe(III)$  у присутності ПГМГ добре корелюються зі структурами агрегатів гідроксидів металів-полютантів, отриманих при осадженні і фільтруванні їх з промивних розчинів вилуговування процесу регенерації SiC з кремнійвмісних шламів, наведених на рисунках 12 а, б.

На електронних фотографіях зразків відфільтрованої суміші гідроксидів металів без ПГМГ (рис. 12б) та у його присутності (рис. 12а) спостерігається суттєве збільшення розмірів агрегатів гідроксидів металів у присутності ПГМГ на відміну від дрібнодисперсних часточок гідроксидів металів у відсутності поліелектроліту. Це може пояснити меншу вологоємність осадів у присутності ПГМГ за рахунок меншого об'єму захопленої води крупними агрегатами типу Ме-ПГМГ на відміну від дрібнодисперсних часточок гідроксидів металів-полютантів без ПГМГ.

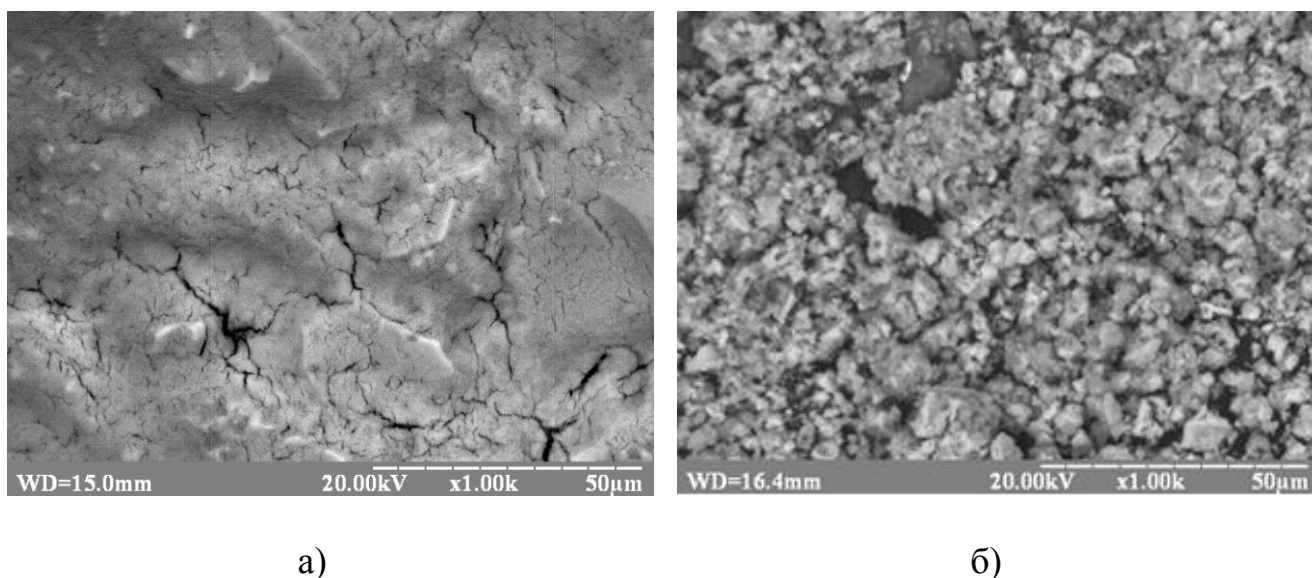


Рисунок 12 – Структура агрегатів гідроксидів металів-полютантів, отриманих при седиментації їх з промивних розчинів вилуговування процесу регенерації SiC з кремнійвмісних шламів у присутності ПГМГ (рис. 12а) та у відсутності ПГМГ (рис.12б).

***Результати дослідження швидкості седиментації та фільтрування промивних розчинів вилуговування процесу регенерації SiC з кремнійвмісних шламів у присутності ПГМГ***

Рациональна концентрація ПГМГ, при якій час седиментації гідроксидів металів-полютантів, отриманих при седиментації їх з промивних розчинів вилуговування процесу регенерації SiC з кремнійвмісних шламів, скорочується в 1,5 рази відповідає  $9,8 \text{ мг/дм}^3$ , ступінь видалення іонів металів при цьому сягає 99 %.

На рисунку 13 наведено криві швидкості фільтрування  $W_f$  ( $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ), які розраховані з використанням експериментальних даних про час фільтрування та об'єм фільтрату при варіюванні концентрації ПГМГ.

З рисунку 13 видно, що в присутності ПГМГ збільшується швидкість фільтрування. При концентрації  $9,8 \text{ мг/дм}^3$  швидкість фільтрування складає  $0,2 \text{ (м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год})$ , що в 1,7 рази більше, ніж швидкість фільтрування без додавання ПГМГ. Подальше зростання кількості поліелектроліту веде до зменшення швидкості фільтрування, що пов'язано зі згортанням молекули ПГМГ в «клубок» при збільшенні його концентрації в розчині.

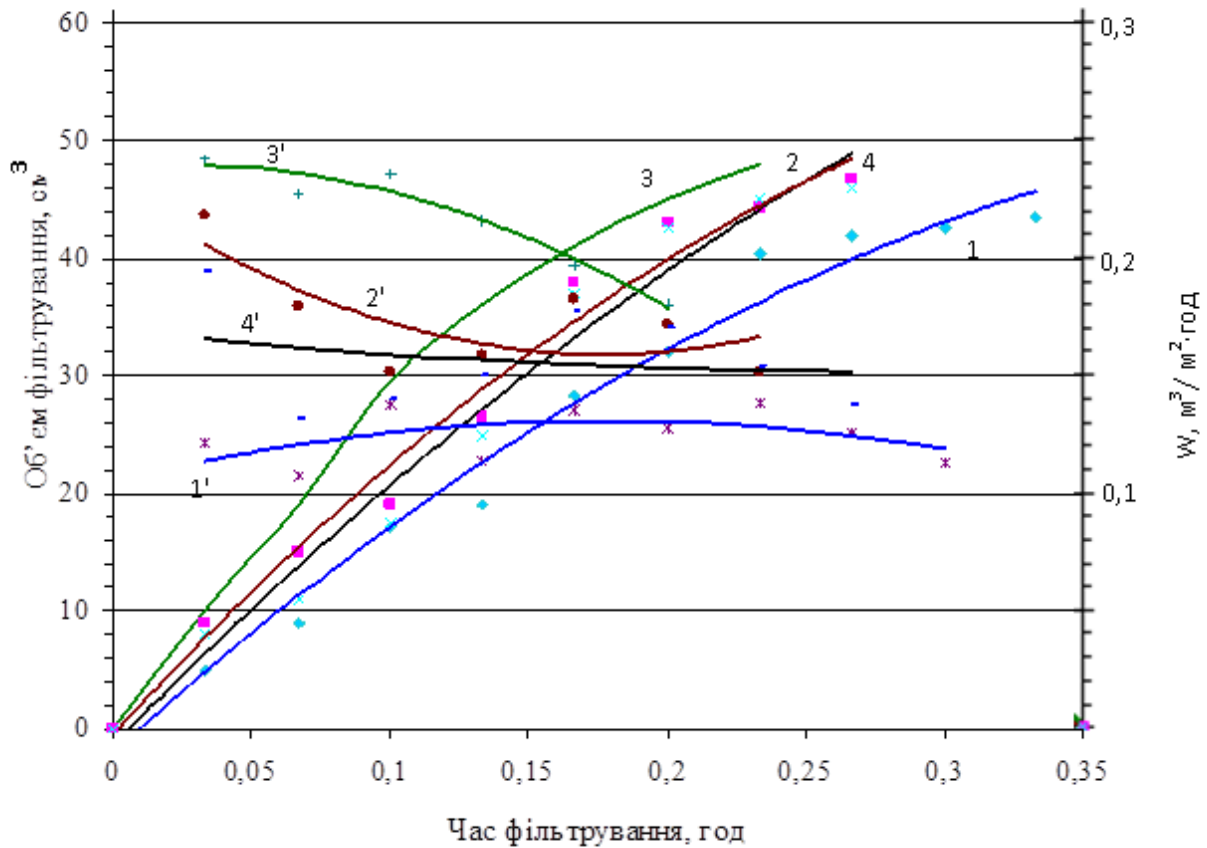


Рисунок 13 – Вплив концентрації ПГМГ на швидкість фільтрування осажденої суміші гідроксидів металів ( $Fe(III)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ), утворених при реагентно-флокуляційному очищенні промивного розчину. Концентрація ПГМГ,  $\text{мг/дм}^3$ : 1 – 0; 2 – 5,2; 3 – 9,8; 4 – 21; криві залежності об'єму фільтрування ( $\text{см}^3$ ) від часу (год): 1,2,3,4; криві залежності швидкості фільтрування ( $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ) від часу (год): 1', 2', 3', 4'.

Таким чином, враховуючи результати проведених досліджень можна стверджувати, що при реагентно-флокуляційному осадженні іонів важких металів із реальних промивних розчинів процесу регенерації SiC з подальшим додаванням ПГМГ як флокулянта та комплексоутворювача, відбувається взаємодія ПГМГ з поверхневими гідролізованими іонами  $Fe(III)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,

*Cu(II)*, *Zn(II)* твердої фази гідроксидів, що значно прискорює процес седиментації, фільтрування та зменшує вологоємність отриманого осаду.

### **Технологічні характеристики регенованого SiC-шламу**

Дослідженням кремнійвмісного шламу методом рентгенофлуоресцентного аналізу встановлено вміст важких металів у шламі. Масові частки SiC, Si до і після кислотної відмивки визначені на рентгенівському дифрактометрі. Дані наведено в таблиці 2.

Дослідження фазового складу шламу після кислотної відмивки показали, що вміст SiC складає 92,6%, а вміст іонів металів-полютантів доведено до нормативів технологічного застосування кремнійвмісних відходів.

Таблиця 2 – Вміст компонентів кремнійвмісного шламу до і після кислотної відмивки

Компонент	SiC	Si	Fe	Cu	Zn	Pb	Cd
Вміст у вихідному зразку, мас. %	87,3	6,8	5,8 ÷ 9,6	0,22	0,27	0,029	0,038
Вміст у зразку після кисл. відмивки, мас. %	92,6	7,35	0,02	0,008	0,009	сліди	сліди

Шлам після вилуговування досліджували на дисперсність частинок карбиду кремнію. Розмір частинок та їх розподілення за гранулометричним складом наведено в таблиці 3. З таблиці видно, що біля 89,5% шламу складають частинки шламу розміром від 1 мкм до 60 мкм, що, згідно вимог до хімічного та гранулометричного складу карбиду кремнію, надає змогу використовувати регенований карбід кремнію у металургійному виробництві, для одержання керамічних виробів та в якості абразивного матеріалу.

Таблиця 3 – Розмір частинок SiC в шламі після вилуговування

Розмір частинок, мкм	0,2÷0,9	1÷5	6÷10	11÷20	21÷60	61÷120
Мас. %	7,2	17	26,8	27,7	18	3,3

Ґрунтуючись на проведених дослідженнях запропонована принципова технологічна схема процесу реагентного вилуговування важких металів зі кремнійвмісного шламу та реагентно-флокуляційного очищення промивних розчинів цього процесу.

## **ВИСНОВКИ**

1. Визначено склад кремнійвмісних шламів, досліджено процес кислотної відмивки з них іонів важких металів у різних температурних режимах і визначено раціональні умови режиму вилуговування іонів важких металів до досягнення зазначеного нормативами вмісту в них SiC.

2. З використанням полярографічного методу досліджено утворення важкорозчинних гідроксосолей типу  $[\text{MeOH-ПГМГ}]\text{Cl}$  для  $\text{Pb(II)}$  і  $\text{Cd(II)}$  та комплексних сполук типу  $[\text{MeOH-ПГМГ}]^+$  для  $\text{Zn(II)}$  і  $\text{Cu(II)}$ , що обумовлює флокулюючу дію ПГМГ в процесі седиментації гідроксидів металів-полютантів.

3. Методом спектрофотометрії встановлено взаємодія іонів  $\text{Fe(III)}$  з ПГМГ з утворенням малорозчинних забарвлених сполук.

4. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено наявність в системах типу  $\text{Me-ПГМГ}$  зв'язків, що відповідають важкорозчинним гідроксосолям типу  $[\text{MeOH-ПГМГ}]\text{Cl}$  для  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  і комплексним сполукам типу  $[\text{MeOH-ПГМГ}]^+$  для  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  і  $\text{Cu(II)}$ .

5. За визначенням рН середовища  $\text{Me-ПГМГ}$  доведено взаємодію іонів металів ( $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ) з ПГМГ шляхом заміщення іону гідрогену ( $\text{H}^+$ ) протонованої гуанідинової групи ПГМГ з утворенням гідроксосолей та комплексів.

6. Виявлено, що введення ПГМГ в концентраціях  $(5,2 \div 9,8) \text{ мг/дм}^3$  в суспензію гідроксидів досліджуваних металів збільшує розмір агрегатів гідроксидів металів в  $(1,5 \div 2,5)$  рази і швидкість їх седиментації в  $(1,5 \div 2)$  рази.

7. Досліджено процес фільтрування гідроксидів металів з використанням ПГМГ як флокулянта і виявлено, що швидкість фільтрування у встановленому в процесі седиментації концентраційному раціональному інтервалі ПГМГ  $((5,2 \div 9,8) \text{ мг/дм}^3)$ , збільшується в 2 рази. Швидкість фільтрування суспензії гідроксидів металів-полютантів, що утворюються при очищенні промивного розчину вилуговування процесу регенерації  $\text{SiC}$  збільшується в 2 рази від  $0,1358 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  до  $0,2424 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  у присутності ПГМГ.

8. Встановлено збільшення об'ємів фільтрату, отриманих при фільтруванні осадів гідроксидів металів у присутності ПГМГ, що свідчить про зменшення вологоємності відфільтрованих осадів гідроксидів металів на  $(7 \div 14)\%$ . Цей факт підтверджено термогравіметричними вимірюваннями вологоємності осажденного осаду гідроксиду  $\text{Fe(III)}$ .

9. Виявлений вплив ПГМГ на швидкість седиментації та розміри агрегатів гідроксидів свідчить про його високу флокулюючу здатність по відношенню до частинок суспензій гідроксидів металів-полютантів, зменшення вологоємності та збільшення швидкості фільтрування осадів гідроксидів, що вказує на економічну доцільність використання ПГМГ для удосконалення технологій очищення промивних розчинів процесу різання монокристалічного кремнію. В результаті запропоновано технологію регенерації  $\text{SiC}$  з кремнійвмісних шламів методом відмивки хлоридною кислотою іонів важких металів та очищення промивних розчинів вилуговування реагентно-флокуляційним методом з використання ПГМГ як флокулянта.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Янушевская Е.И.**, Супрунчук В.И., Букет А.И. Взаимодействие полигексаметиленгуанидина с ионами Pb(II) // *праці Одеського політехнічного університету* – 2013. – том 30. – випуск №3(42). – С. 205–208.

*Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд літератури за проблематикою досліджень та систематизація даних.*

2. **Янушевська О.І.**, Литвиненко П.Л. Аналітичний метод оцінювання константи нестійкості та координаційного числа комплексної сполуки міді та полігексаметиленгуанідину // *Збірник наукових праць: «Сучасні проблеми моделювання»* // . – 2017. – вип. №8. – С.165–170.

*Особистий внесок здобувача – постановка та проведення досліджень, обробка та представлення отриманих даних.*

3. **Янушевська О.І.**, Астрелін І.М., Іванюк О.В. Регенерація SiC кислотною обробкою шламу різання монокристалічного кремнію та реагентно-флокуляційне очищення утворених промивних вод // *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. – 2017. – вип. № 57. – С.22–26.

*Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд літератури за проблематикою досліджень, постановка та проведення досліджень.*

4. **Е.Yanushevskaya, V. Suprunchuk, A. Buket, E. Ivanyuk** Features of formation and identification of sparingly soluble and coordination compounds of polyhexametyleneguanidine with Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) in aqueous solutions // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies (Scopus)*. – 2016. – 3/6 (81). – P. 4–8.

*Особистий внесок здобувача – постановка та проведення досліджень, математична обробка та представлення отриманих даних.*

5. **Е.И. Янушевская, В.И. Супрунчук, Е.В. Иванюк** Влияние полигексаметиленгуанидина на фильтруемость гидроксидов Pb(II) и Cd(II) из водных растворов // *Химия и технология воды. (Scopus)*. – 2016. – 38, №5. – С. 497–507 .

*Особистий внесок здобувача – постановка та проведення досліджень, аналітичний огляд літератури за проблематикою досліджень систематизація та представлення даних.*

6. Пат. на корисну модель 115655, UA, МПК C02F 1/28, C02F 1/62. Спосіб очищення стічної води від іонів важких металів: **Янушевська О.І.** (UA), Супрунчук В.І. (UA), Нижник Т.Ю. (UA). - № u 2016 10815; заявл. 28.10.2016; опубл. 25.04.2017, бюл № 8. – 4 с.

*Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд літератури за проблематикою досліджень та систематизація даних.*

7. **Янушевская Е.И.**, Супрунчук В.И., Букет А.И. Особенности взаимодействия полигексаметиленгуанидина с Zn(II) // *Сборник научных трудов SWorld*. – 2014. – том 30. – выпуск №4(37). – С.80–83.

*Особистий внесок здобувача – постановка завдання, оброблення та узагальнення результатів дослідження.*

8. **Янушевская Е.И.**, Супрунчук В.И., Нижник Т.Ю. Использование полигексаметиленгуанидина в процессе очистки сточных вод при регенерации кремнийсодержащего шлама // *Сборник научных трудов SWorld*. – 2015. – том 14. – выпуск №1(1). – С.3–5.

*Особистий внесок здобувача – постановка та проведення досліджень, обробка та представлення отриманих даних.*

9. **Янушевська О.І.** Перспектива вилучення іонів важких металів з води за допомогою полігексаметиленгуанідинових комплексів // *Янушевська О.І, Супрунчук В.І.: Збірник наукових праць IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*. – м. Київ, 2013. – С. 266.

10. **Янушевская Е.И.** Взаимодействие полигексаметиленгуанидина с ионами купрум(II) // *Янушевская Е.И., Нижник Т.Ю., Супрунчук В.И.: Сборник статей 5-ой Восточно-Европейской конференции «Опыт и молодость в решении водных проблем» IWA*. – м. Київ, 2013. – С. 206–210.

11. **Янушевская Е.И.** Применение полигексаметиленгуанидина для очистки воды от ионов тяжелых металлов // Янушевская Е.И., Супрунчук В.И., Букет А.И., Нижник Т.Ю.: Збірник тез міжнародної науково-практичної конференції «Технології очищення води – технічні, біологічні та екологічні аспекти, присвяченої пам'яті професора В. Свентославського». – м. Київ, 2013. – С. 56–57.

12. **Е.И.Яanushevskaya** Polyhexamethylenguanidine's interactions with heavy-metal ions // Е.И.Яanushevskaya, V.I. Suprunchuk, A.I. Buket, T.Yu. Nyzhnik: Міжнародний молодіжний форум проблем навколишнього середовища «ЕСОВАЛТИКА'2013». – м. Санкт-Петербург, 2013. – С. 207.

13. **Янушевська О.І.** Ідентифікація продуктів реакції полігексаметиленгуанідину з іонами кадмію(II) // Янушевська О.І., Супрунчук В.І., Нижник Т.Ю., Семікіна О.В.: Збірка тез доповідей учасників V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – м. Київ, 2014. – С. 200.

14. Супрунчук В.І. Науково-практичні передумови використання катіонних поліелектролітів в процесах очистки водних суспензій // Супрунчук В.І., **Янушевська О.І.**, Книш Н.В.: Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти». – м. Київ, 2014. – С. 181.

15. **Янушевська О.І.** Ідентифікація продуктів реакції полігексаметиленгуанідину з іонами цинку(II) // Янушевська О.І., Супрунчук В.І.: Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти». – м. Київ, 2014. – С. 205.

16. **О.І. Янушевська** Полярографічне визначення комплексів важких металів з полігексаметиленгуанідином у водних розчинах // О.І. Янушевська, О.І. Букет, В.І. Супрунчук: Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти». – м. Київ, 2015. – С. 234.

17. **Янушевська О.І.** Визначення координатного числа та константи нестійкості комплексної сполуки за допомогою метода найменших квадратів // Янушевська О.І., Литвиненко П.В.: Тези доповідей 19 Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні проблеми геометричного моделювання». – м. Мелітополь, 2017. – С. 41.

## АНОТАЦІЯ

**Янушевська О.І. «Водоочисна технологія утилізації відходів різання монокристалів кремнію».** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.21 – технологія водоочищення – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2018.

Дисертація присвячена розробці ресурсозберігаючої технології регенерації карбиду кремнію з кремнійвмісних відходів процесу різання монокристалічного кремнію методом кислотної відмивки іонів важких металів з подальшим очищенням утворених промивних розчинів від  $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$  з використанням флокулюючих властивостей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ).

Проаналізовано походження різних видів кремнійвмісних відходів, їх переробки та утилізації. Наведено технологічні вимоги щодо хімічного та гранулометричного складу карбиду кремнію з метою подальшого його використання. Запропоновано метод вилуговування важких металів з кремнійвмісних відходів хлоридною кислотою та обґрунтовано ефективність застосування ПГМГ як флокулянта для реагентно-флокуляційного способу

очищення промивних розчинів. Таким чином, запропоновано комплексний підхід щодо регенерації SiC з кремнійвмісних шламів, який передбачає:

- досягнення технічних вимог до хімічного і гранулометричного складу регенованого SiC, необхідних для подальшого використання SiC в металургійних виробництвах;

- очищення промивних розчинів процесу регенерації SiC від іонів важких металів-полютантів реагентно-флокуляційним методом з використанням гідроксиду кальцію та флокулюючих властивостей ПГМГ для седиментації і фільтрування гідроксидів металів-полютантів.

*Ключові слова:* полігексаметиленгуанідин, карбід кремнію, важки метали, промивні розчини регенерації SiC, флокулянт, седиментація, фільтрування, вологоємність осадів.

## АННОТАЦИЯ

**Янушевская Е.И. «Водоочисная технология утилизации отходов резания монокристаллов кремния».** – Квалификационный научный труд на правах рукописи. Диссертация на присвоение научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.21 – технология водоочистки – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, 2018.

Диссертация посвящена разработке ресурсосберегающей технологии регенерации карбида кремния из кремнийсодержащих отходов процесса резания монокристаллического кремния методом кислотной отмывки от ионов тяжелых металлов с последующей очисткой образовавшихся промывных растворов от  $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$  с использованием флокулирующих свойств полигексаметиленгуанидина (ПГМГ).

Проанализовано происхождение разных видов кремнийсодержащих отходов, их переработки и утилизации. Приведены технологические требования к химическому и гранулометрическому составу карбида кремния с целью его дальнейшего использования. Предложен метод кислотного выщелачивания тяжелых металлов из кремнийсодержащих отходов соляной кислотой и обоснована эффективность использования ПГМГ как флокулянта для реагентно-флокуляционного способа очистки промывных растворов. Таким образом, предложен комплексный подход к регенерации SiC из кремнийсодержащих отходов, который предполагает:

- достижение технологических требований к химическому и гранулометрическому составу регенованого SiC, необходимых для последующего использования SiC в металлургических производствах;

- очистка промывных растворов процесса регенерации SiC от ионов тяжелых металлов реагентно-флокуляционным методом с использованием гидроксида кальция и флокулирующих свойств ПГМГ для седиментации и фильтрации гидроксидов металлов-полютантов.

*Ключевые слова:* полигексаметиленгуанидин, карбид кремния, тяжелые металлы, промывные растворы регенерации SiC, флокулянт, седиментация, фильтрация, влажность осадков.



## ANNOTATION

**Yanushevskaya O.I. Water-purifying technology for waste recycling of silicon monocrystals cutting.** - Qualifying scientific work with manuscript copyright. The thesis for the scientific degree of the candidate of technical sciences on the specialty 05.17.21 - technology of water purification - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2018.

The introduction provides the general description of the ecological and economic feasibility of silicon carbide (SiC) regenerating from silicon-containing waste and purification of washing solutions of the regeneration process of heavy metal ions is substantiated. The research's purpose and tasks are formed, the scientific novelty and the practical significance of the obtained results have been determined.

The first part focuses on the hazardous effects of toxic heavy metals (Fe (III), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II)), conducted an analysis of existing methods of water purification of heavy metal ions with a summary of different ways comparison. A critical analysis of separation and deposition methods of suspensions using flocculants is presented with the advantages in latest researches.

The origin of various silicon-containing wastes, their processing and utilization are analyzed. The technological requirements for the chemical and granulometric composition of silicon carbide for further use are given. The method of leaching heavy metals from silicon-containing waste with chloride acid is proposed and the efficiency of using polyhexamethyleneguanidine (PGMG) as a flocculant for the reagent-flocculation method of washing solutions cleaning from leaching is substantiated.

Thus, a comprehensive approach is proposed for the SiC regeneration from silicon-containing cuttings, which involves:

- technical requirements attainments for the chemical and granulometric composition of regenerated SiC required for the further use of SiC in metallurgical industries;
- purification of the obtained rinsing solutions of the SiC regeneration process from heavy metal ions by the reagent-flocculation method using calcium hydroxide and the flocculation properties of PGMG for sedimentation and filtration of metal hydroxides-pollutants.

The second part presents the experimental methods, the experimental and laboratory plants description, used materials, equipment, and chemical reagents for washing solutions cleaning of leaching of the silicon carbide regeneration process.

The third part presents studies results characterize the interaction of metal ion-pollutants with PGMG.

A method of polarography was used in which the recovery of Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) ions from solutions with and without PGMG was investigated.

The soluble complex compounds of the type  $[\text{MeOH-PGMG}]^+$  for Cu(II) and Zn(II) formation and the interaction of Pb(II) and Cd(II) with PGMG with the formation of  $[\text{MeOH-PGMG}]\text{Cl}$  slurry soluble hydroxosalts was found.

Investigation by pH measurement method of changing the pH of the medium of a mixture of solutions of metal-pollutants (Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II)) with a solution of PGMG showed a decrease in the pH of the reacting system, which confirms the metal ions interaction with guanidine group of PGMG by replacing the hydrogen ion ( $H^+$ ) with the hydrolyzed metal ion ( $Me(OH)^+$ ). The chemical bond formation between Fe(III) and PGMG was investigated by spectrophotometry.

Conclusions on the interaction of metal ion-pollutants, obtained by polarography methods, pH measurement, spectrophotometry, are substantiated by IR-spectrometric studies of Me-PGMG-aggregates. The complex compounds formation of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) from PGMG and compounds of Pb(II), Cd(II) with PGMG as hydroxyls has been confirmed.

To find out the feasibility of using PGMG as a flocculant, the study of the dose of PGMG influence on the rate of sedimentation of metal hydroxides of pollutants was carried out, and the concentration optimum of PGMG ( $(5,2 \div 7,8) \text{ mg/dm}^3$ ) was established for the deposition process. The conducted sedimentation analysis of suspensions of Fe(III), Pb(II), Cd(II) hydroxides shows that the aggregates of hydroxides in the presence of PGMG are more than  $(1,5 \div 2,5)$  times.

An increase in the filtration rate of damp sediments of hydroxides of investigated metals (F(III), Pb(II), Cd(II)) in  $(1,5 \div 2)$  times with the addition of an optimal dose of PGMG and reduction of the precipitates moisture content after filtration was established. The value of the sediments moisture content for Fe (III) and Pb(II) hydroxides, calculated from the data on the volumes of the filtrate obtained, shows a decrease in the moisture content by  $(7 \div 14)\%$ . The thermogravimetric study of reducing the moisture content of  $Fe(OH)_3$  precipitate correlates with the above data, which confirms the ability of PGMG to cause a flocculating effect.

The fourth section the study of the physical and chemical properties of silicon-containing cuttings before and after the process of leaching heavy metal-pollutants with chloride acid ions has been carried out with X-ray fluorescence, X-ray diffraction and laser-diffraction analyzes, which prove the proposed method effectiveness allowing to obtain regenerated SiC with characteristics acceptable for its further using.

Investigation of the increase in the rate of filtration of a metal hydroxides mixture after sedimentation they from washing liquids during regeneration of SiC using the optimal dose of PGMG ( $9,8 \text{ mg /dm}^3$ ) in 2 times indicates its effective flocculation properties.

The concept technological scheme of the heavy metals reagent leakage from silicon-containing cuttings and washing solutions cleaning in this process is offered.

Key words: polyhexamethyleneguanidine, silicon carbide, heavy metals, washing leaching solutions, flocculant, sedimentation, filtration, moisture content of sediments.